

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003-34001 (P2003-34001 A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003 - 34001 (P2003 - 34001A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年2月4日(2003. 2. 4)	Heisei 15 year February 4 day (2003.2 . 4)

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年2月4日(2003. 2. 4)	Heisei 15 year February 4 day (2003.2 . 4)

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
包装材料および包装体	PACKAGING MATERIAL AND PACKAGING
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
B32B 27/00	B32B 27/00
9/00	9/00
27/18	27/18
B65D 81/26	B65D 81/26
【FI】	[FI]
B32B 27/00 H	B32B 27/00 H
9/00 A	9/00 A
27/18 G	27/18 G
B65D 81/26 J	B65D 81/26 J
M	M
【請求項の数】	[Number of Claims]
4	4
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
6	6
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]

3E0674F100

【F ターム(参考)】

3E067 AB01 BA12A BB14A BB15A BB16A
 BB25A CA06 EE25 EE28 EE47 FA01 FC01
 GB13 GD01 4F100 AA17E AA20 AK06 AK42
 AT00A BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A
 BA10C BA10D BA10E CA09C GB16 JD02A
 JL12D JN01A JN28B

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2001-222712(P2001-222712)

(22)【出願日】

平成13年7月24日(2001.7.24)

3 E0674F100

[F Term (For Reference)]

3 E067 AB01 BA 12A BB14A BB15A BB16A BB25 ACA
 06 EE25 EE28 EE47 FA01 FC01 GB 13 GD01 4F100
 AA17E AA20 AK06 AK42 AT00A BA 03 BA 04 BA 05 BA
 07 BA 10A BA 10C BA 10D BA 10 ECA 09C GB 16 JD02A
 JL12D JN01A JN28B

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000003193

【氏名又は名称】

凸版印刷株式会社

【住所又は居所】

東京都台東区台東1丁目5番1号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

3,193

[Name]

TOPPAN PRINTING CO. LTD. (DB 69-053-6271)

[Address]

Tokyo Prefecture Taito-ku Taito 1-5-1

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

落合 信哉

【住所又は居所】

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Ochiai Shinya

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Taito-ku Taito 1-5-1 Toppan
Printing Co. Ltd. (DB 69-053-6271)

(72)【発明者】

【氏名】

大日方 野枝

【住所又は居所】

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Ohigata Yae

[Address]

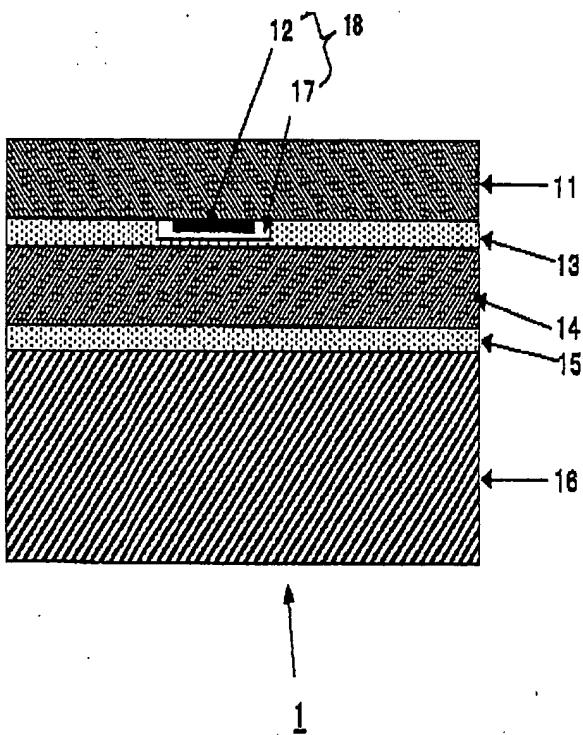
Inside of Tokyo Prefecture Taito-ku Taito 1-5-1 Toppan
Printing Co. Ltd. (DB 69-053-6271)

Abstract**(57)【要約】****【課題】**

本発明は、所期の酸素吸収性を有し、収納されている内容物の劣化の防止や、収納物の長期に渡る流通や品質の保証などを酸素の吸収により可能とし、かつ包装体内の酸素の有無の検知をも可能にした包装材料およびこの包装材料を構成材料とする包装体の提供を目的とする。

【解決手段】

透明性を有する酸素バリア性基材の一方の面に、酸素の有無に応じて色調が変化する酸素検知部を、さらにこの酸素検知部を覆うように酸素吸収剤を有する酸素吸収層を少なくとも設ける。

**(57) [Abstract]****[Problems to be Solved by the Invention]**

this invention has anticipated oxygen absorption property, makes prevention of deterioration of the contents which is stored up and circulation and guarantee etc of the quality that it crosses long period of stock possible with the absorption of oxygen, designates offer of packaging which designates packaging material and this packaging material which at same time make also detection of presence or absence of oxygen inside packaging possible as constituent material as objective.

[Means to Solve the Problems]

In order in one surface of oxygen barrier property substrate which possesses transparency, the oxygen-detecting part where color changes according to presence or absence of oxygen, furthermore to cover this oxygen-detecting part, oxygen-absorbing layer which possesses oxygen scavenger is provided at least.

Claims**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

透明性を有する酸素バリア性基材の一方の面に、酸素の有無に応じて色調が変化する酸素

[Claim(s)]

[Claim 1]

In order in one surface of oxygen barrier property substrate possessing transparency, oxygen-detecting part where color

検知部が、さらにこの酸素検知部を覆うように酸素吸収剤を有する酸素吸収層が少なくとも設けられている事を特徴とする包装材料。

【請求項 2】

酸素吸収層上に、酸素の透過を妨げず、熱により融着可能なシーラント層が設けられている事を特徴とする請求項 1 に記載の包装材料。

【請求項 3】

透明性を有する酸素バリア性基材は無機酸化物からなる蒸着薄膜が設けられている事を特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の包装材料。

【請求項 4】

透明性を有する酸素バリア性基材の一方の面に、酸素の有無に応じて色調が変化する酸素検知部が、さらにこの酸素検知部を覆うように酸素吸収剤を有する酸素吸収層が少なくとも設けられてなる包装材料を構成材料とする事を特徴とする包装体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パウチ包装、トレー包装、カップ包装などの種々の包装に利用可能な包装材料および包装体に関するものである。

さらに詳しくは、酸素の吸収性を有し、それに包装されている部分における酸素を除去して内容物の劣化を防止し、かつ包装されている部分の酸素の有無を確認できるようにした包装材料およびこの包装材料を少なくとも構成材料とする包装体である。

【0002】

【従来の技術】

酸素はその反応性の高さから食品などを酸化し、劣化を起こす事が知られている。

また、カビの成育には酸素が必要であり、カビの成育を防止する上でも包装体内の酸素を除

changes according to presence or absence of oxygen, furthermore to cover this oxygen-detecting part, packaging material, which designates that the oxygen-absorbing layer which possesses oxygen scavenger is at least provided as feature

[Claim 2]

On oxygen-absorbing layer, transmission of oxygen is not obstructed, packaging material, which is stated in Claim 1 which designates that melt adhesion possible sealant layer is provided by heat as feature

[Claim 3]

As for oxygen barrier property substrate which possesses transparency packaging material, which is stated in Claim 1 or Claim 2 which designates that vapor deposition thin film which consists of the inorganic oxide is provided as feature

[Claim 4]

In order in one surface of oxygen barrier property substrate which possesses transparency, the oxygen-detecting part where color changes according to presence or absence of oxygen, furthermore to cover this oxygen-detecting part, oxygen-absorbing layer which possesses oxygen scavenger being at least provided, packaging, which designates that packaging material which becomes is designated as constituent material as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is something regarding practical packaging material and packaging in pouch packing, tray packing and cup packing or other various packing.

Furthermore it is a packaging material which it tries to be able to verify the presence or absence of oxygen of portion where details have absorbancy of the oxygen, removing oxygen in portion which is packed to that prevent deterioration of contents, at same time are packed and a packaging which designates this packaging material as constituent material at least.

[0002]

[Prior Art]

foodstuff etc oxidation it does oxygen from height of reactivity, it is known that deterioration is caused.

In addition, oxygen being necessary in growth of mold, when preventing growth of mold even, it is important to

去する事は重要である。

したがって、多くの食品などの包装に当たっては、酸素透過率の低い包装材料(酸素バリア性包装材料)で包装体を製造し、かつこの包装体内に内容物と共に脱酸素剤を収納させ、包装体内の酸素を除去する事により、内容物の劣化やカビの発生を防止している。

また、その際、包装体のピンホールやシール不良などによる酸素の進入を検知するために、酸素検知剤も同時に投入さることがある。

現在、ピンホールや、シール不良などによる酸素の進入を検知するために用いられる酸素検知剤は、錠剤状、シート状、ペーパー状などの種々の形態に加工されて包装体内に収納され、多岐に渡って使用されている。

また、包装体内の酸素を除去する目的で使用される脱酸素剤としては、アスコルビン酸、没食子酸、鉄などの酸化反応により酸素を吸収するものが主に使用されている。

さらには、鉄粉やコバルト塩等の触媒などを樹脂中に添加し、それ自体を酸化させる事により酸素を吸収するようにした酸素吸収性樹脂も開発され、脱酸素剤や包装材料として利用されている。

これらの脱酸素剤と酸素検知剤は、通常の包装形態においては、一緒に包装体内に収納されている。

例えば、小袋に分封された脱酸素剤と打錠された酸素検知剤が、内容物と共に包装体内に収納されている。

また、紙などに酸素検知剤を印刷、または含浸させたものを脱酸素剤を分封した小袋に貼りつけて内容物と共に収納し、包装作業の省力化や包装スペースの拡大を図るようにしたものもある。

【0003】

一方、叙述のように、従来から鉄粉やコバルト塩等の触媒を添加した樹脂があり、この樹脂からなる包装材料により包装体を製造し、包装体を構成する樹脂自体を酸化させ、包装体内の酸素を吸収するようにしたものがあるが、樹脂自体が透明でないため、酸素検知剤を内容物と共に充填しても、酸素検知剤の色調の変化を包装体の外部から確認する事が出来ず、したがって、ピンホールやシール不良などによる酸素の

remove the oxygen inside packaging.

Therefore, at time of many foodstuff or other packing, packaging is produced with packaging material (oxygen barrier property packaging material) where oxygen permeability is low, at same time with the contents oxygen scavenger is stored up inside this packaging, deterioration of the contents and occurrence of mold are prevented by removing oxygen inside packaging.

In addition, at that occasion, in order to detect penetration of oxygen with such as pin hole and poor seal of packaging, oxygen detection agent simultaneously throwing is.

Presently, oxygen detection agent which is used in order to detect penetration of oxygen with such as pin hole and poor seal, being processed in tablet, sheet, paper or other various morphological form, is stored up inside packaging, is used over diversity.

In addition, as oxygen scavenger which is used with objective which removes oxygen inside packaging, absorb oxygen with ascorbic acid, gallic acid, iron or other oxidation reaction those which are used mainly.

Furthermore, to add iron powder and cobalt salt or other catalyst etc in resin, also the oxygen absorption property resin which it tries to absorb oxygen by oxidation doing that itself to be developed, it is utilized as oxygen scavenger and packaging material.

These oxygen scavenger and oxygen detection agent are stored up together inside packaging regarding conventional packaging form.

oxygen scavenger and pill-making which are swarmed in for example small package oxygen detection agent which is done, with contents is stored up inside the packaging.

In addition, in paper etc it prints, those which or impregnate the oxygen detection agent, or, or sticking oxygen scavenger to small package which swarms, there are also some which with contents it stores up, it makes labor reduction of packaging operation and to assure enlargement of the packing space.

【0003】

On one hand, as in delineation, from until recently there to be a resin which adds iron powder and cobalt salt or other catalyst, to produce packaging with packaging material which consists of this resin, oxidation doing resin itself which forms packaging, there are some which it tries to absorb the oxygen inside packaging, but because resin itself is not transparent, oxygen detection agent with contents being filled, it could not verify color change of oxygen detection agent from outside of the packaging, therefore, it was not possible to detect

進入を検知する事ができなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、所期の酸素吸収性を有し、収納されている内容物の劣化の防止や、収納物の長期に渡る流通や品質の保証などを酸素の吸収により可能とし、かつ包装体内の酸素の有無の検知をも可能にした包装材料および包装体の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、請求項 1 に記載の発明は、透明性を有する酸素バリア性基材の一方の面に、酸素の有無に応じて色調が変化する酸素検知部が、さらにこの酸素検知部を覆うように酸素吸収剤を有する酸素吸収層が少なくとも設けられている事を特徴とする包装材料である。

【0006】

また、請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の包装材料において、酸素吸収層上には酸素の透過を妨げず、熱により融着可能なシーラント層が設けられていることを特徴とする。

【0007】

さらにまた、請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 または請求項 2 に記載の包装材料において、透明性を有する酸素バリア性基材は無機酸化物からなる蒸着薄膜が設けられていることを特徴とする。

【0008】

さらにまた、請求項 4 に記載の発明は、透明性を有する酸素バリア性基材の一方の面に、酸素の有無に応じて色調が変化する酸素検知部が、さらにこの酸素検知部を覆うように酸素吸収剤を有する酸素吸収層が少なくとも設けられてなる包装材料を構成材料とする事を特徴とする包装体である。

【0009】

penetration of oxygen with such as pin hole and poor seal .

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, being something which can be made in order to solve above-mentioned problem, it possesses anticipated oxygen absorption property, it makes the prevention of deterioration of contents which is stored up and circulation and guarantee etc of quality that it crosses the long period of stock possible with absorption of oxygen, At same time offer of packaging material and packaging which make also the detection of presence or absence of oxygen inside packaging possible is designated as objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

As for this invention, being something which can be made in order to solve above-mentioned problem, invention which it states in Claim 1 in order in one surface of oxygen barrier property substrate which possesses transparency, the oxygen-detecting part where color changes according to presence or absence of oxygen, furthermore to cover this oxygen-detecting part, is packaging material which designates that oxygen-absorbing layer which possesses oxygen scavenger is at least provided as feature.

[0006]

In addition, invention which is stated in Claim 2 does not obstruct transmission of oxygen on oxygen-absorbing layer in packaging material which is stated in Claim 1, melt adhesion possible sealant layer is provided by heat, it makes feature.

[0007]

Furthermore and, as for invention which is stated in Claim 3, as for oxygen barrier property substrate which possesses transparency in packaging material which is stated in Claim 1 or Claim 2, vapor deposition thin film which consists of inorganic oxide is provided, it makes feature.

[0008]

Furthermore and, invention which is stated in Claim 4 in order in one surface of oxygen barrier property substrate which possesses transparency, oxygen-detecting part where color changes according to presence or absence of oxygen, furthermore to cover this oxygen-detecting part, oxygen-absorbing layer which possesses oxygen scavenger being at least provided, is packaging which designates that packaging material which becomes is designated as constituent material as feature.

[0009]

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態について具体的に説明する。

図1は本発明の一実施形態の包装材料1の断面構成説明図である。

この包装材料1は、基本的には透明性を有する酸素バリア性基材11の一方の面に酸素の有無に応じて色調が変化する酸素検知部18が、さらにこの酸素検知部18を覆うように酸素吸収剤を有する酸素吸収層14が少なくとも設けられてなるものである。

図1中、13は透明性を有する酸素バリア性基材11と酸素吸収剤を有する酸素吸収層14とを積層するための接着層、16は熱により融着可能なシーラント層、15はこのシーラント層16を酸素吸収剤を有する酸素吸収層14上に積層するための接着層である。

【0010】

一方、図2は、図1に示すような構成の包装材料1からなるシートを2枚、それらのシーラント層16を互いに向かい合うように重ね合わせた後、周辺をヒートシールして得られた本発明に係る包装体21の平面構成説明図である。

図2において、18は包装体21を構成する包装材料の透明性を有する酸素バリア性基材を介して観察される酸素検知部、12はこの酸素検知部18を構成する酸素検知剤部、22はヒートシール部、23は内部に収納されている内容物をそれぞれ示している。

【0011】

包装材料1ならびに包装体21を構成する包装材料の透明性を有する酸素バリア性基材11は、酸素検知部18での色調変化が判別可能な程度の透明性は少なくとも有するものであれば良く、若干の着色等は問題とならない。

また、この透明性を有する酸素バリア性基材11の酸素バリア性は、 $20\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $10\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 以下である。

この範囲を超えると、透明性を有する酸素バリア性基材11の一方の面側に設けられた酸素吸収層14が、この包装材料1を使用して作製

[Embodiment of the Invention]

Next you explain concretely concerning form of execution of the this invention.

Figure 1 is cross section configuration explanatory diagram of packaging material 1 of one embodiment of this invention.

This packaging material 1, in order in basic oxygen-detecting part 18 where color changes according to presence or absence of oxygen, furthermore to cover this oxygen-detecting part 18 in one surface of oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency, oxygen-absorbing layer 14 which possesses oxygen scavenger being at least provided, is something which becomes.

In Figure 1, as for 13 as for adhesive layer, 16 in order to laminate the oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency and oxygen-absorbing layer 14 which possesses the oxygen scavenger melt adhesion possible sealant layer, 15 this sealant layer 16 is adhesive layer in order to laminate on oxygen-absorbing layer 14 which possesses oxygen scavenger with heat.

[0010]

On one hand, Figure 2, sheet which consists of packaging material 1 of the kind of constitution which is shown in Figure 1 2, after in order to face mutually, superposing those sealant layer 16, heat seal doing periphery, is plane constitution explanatory diagram of packaging 21 which relates to this invention which it acquires.

In Figure 2, as for 18 through oxygen barrier property substrate which possesses transparency of packaging material which forms packaging 21 as for oxygen-detecting part, 12 which is observed the oxygen detection agent section which forms this oxygen-detecting part 18, as for 22 as for heat sealed section, 23 contents which is stored up in internal has been shown respectively.

[0011]

If as for oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency of packaging material which forms packaging material 1 and packaging 21, color change with oxygen-detecting part 18 as for transparency of distinguishable extent is something which it possesses at least, it is good, somewhat coloration etc does not become problem.

In addition, oxygen barrier property of oxygen barrier property substrate 11 which possesses this transparency, below preferably $10 \text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot \text{atm}$ is $20 \text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot \text{atm}$ or less and.

When it exceeds this range, oxygen-absorbing layer 14 which is provided on one surface side of oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency, using this

した包装体 21 内の酸素ばかりでなく、大気中の酸素をもこの透明性を有する酸素バリア性基材 11 を介して吸収する事になり、包装体 21 内の酸素のみを十分に吸収する事が、包装体 21 内に収納されている内容物 23 の劣化を早めることになる。

また、透明性を有する酸素バリア性基材 11 の酸素バリア性が悪いと、後述する酸素検知剤部 12 がこの基材を通過して進入してきた酸素とも反応してしまい、包装体 21 内における酸素の有無を的確に表示できなくなる。

以上のことから、透明性を有する酸素バリア性基材 11 としては、EVOH(エチレン酢酸ビニルアルコール共重合体)、O-PVA(二軸延伸ポリビニルアルコール)、PVDC(塩化ビニリデン共重合体)等の酸素バリア性樹脂フィルムや、PET(ポリエチレンテレフタレート)等のフィルム上に酸化ケイ素やアルミナなどの無機酸化物の薄膜を蒸着などによりコーティングしたいわゆるセラミックコートバリアフィルムなどが用いられる。

【0012】

また、酸素の有無に応じて色調が変化する酸素検知部 18 は酸素検知剤部 12 と白色インキ層 17 からなっている。

酸素検知剤部 12 は、例えばメチレンブルー等の酸化還元色素と、還元糖やアスコルビン酸等の還元剤と、樹脂および溶媒等からなる酸素検知インキを透明性を有する酸素バリア性基材 11 上に所望のパターン状に設けたものである。

そして、この酸素検知剤部 12 上にはこれを覆うように白色インキ層 17 が設けられ、酸素検知剤部 12 と共に酸素検知部 18 を構成するようになっている。

酸素検知部 18 の一部を構成するこの白色インキ層 17 は酸素検知剤部 12 における色調の変化が透明性を有する酸素バリア性基材 11 側から明確に認識できるように設けるものである。

なお、白色インキ層 17 は、酸素検知剤部 12 の色調変化が明確に識別可能であれば白色以外の色(インキ層)とする事が可能であり、また、酸素吸収剤層の色調によっては不要の場合もある。

また、酸素検知部 18 は、透明性を有する酸素

packaging material 1, not only a oxygen inside packaging 21 which is produced, even oxygen in atmosphere to possess through oxygen barrier property substrate 11 absorbing this transparency and and it comes to point of, only oxygen inside packaging 21 into fully absorbs す, It means to hasten deterioration of contents 23 which is stored up inside packaging 21.

In addition, when oxygen barrier property of oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency is bad, oxygen detection agent section 12 which it mentions later passing this substrate, it reacts with oxygen which penetrates, it cannot indicate presence or absence of oxygen inside packaging 21 in precisely and becomes.

From this above, as oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency, EVOH (ethylene vinyl acetate alcohol copolymer), O-PVA (biaxial drawing polyvinyl alcohol), silicon oxide and thin film of alumina or other inorganic oxide it can use the so-called ceramic coating baria film etc which coating is done on PVDC (vinylidene chloride copolymer) or other oxygen barrier resin film and PET (polyethylene terephthalate) or other film vapor deposition etc with.

【0012】

In addition, oxygen-detecting part 18 where color changes according to presence or absence of oxygen of oxygen detection agent section has consisted 12 and the white ink layer 17.

oxygen detection agent section 12 oxygen detection ink which consists of for example methylene blue or other redox dye and reduced sugar and ascorbic acid or other reductant and resin and solvent etc is something which on oxygen barrier property substrate 11 which possesses the transparency is provided in desired patterned state.

In order and, to cover this on this oxygen detection agent section 12, white ink layer 17 is provided, with oxygen detection agent section 12 has reached point where oxygen-detecting part 18 is formed.

As for this white ink layer 17 which forms portion of oxygen-detecting part 18 in order to be able to recognize clearly from oxygen barrier property substrate 11 side where color change in oxygen detection agent section 12 has transparency, it is something which is provided.

Furthermore, white ink layer 17 does, if color change of oxygen detection agent section 12 is distinguishable clearly, color other than white (ink layer) with being possible, in addition, when with color of oxygen scavenger layer it is unnecessary, it is.

In addition, oxygen-detecting part 18 forms oxygen detection

パリア性基材 11 とは別の基材フィルム上に酸素検知剤により酸素検知剤部を形成し、しかる後この基材フィルムをその酸素検知剤部形成側を透明性を有する酸素/パリア性基材と接するように載置・接着して設けたものであっても良い。

【0013】

一方、酸素吸収剤を有する酸素吸収剤層 14 としては、鉄粉を添加したポリオレフィン等の樹脂により酸素検知部 18 を覆うように設け、そこに添加されている鉄粉の酸化により酸素を吸収するようにした層や、コバルトなどの酸化触媒を添加したポリプロピレンなどの樹脂より酸素検知部 18 を覆うように設け、そこに添加されている酸化触媒の酸化により酸素を吸収するようにした層などが適用できる。

さらに、接着剤やバインダー樹脂を溶媒に溶解したものに、アスコルビン酸などの還元剤や鉄粉などを分散した塗液により塗工し、形成した層であっても良い。

【0014】

以上のような構成の包装材料を使用して包装袋などの包装体を製造したり、或いはこの包装材料を蓋材としてカップやトレー容器などの包装体を製造する場合には、通常はヒートシールが用いられることが多い。

シーラント層 16 はヒートシールにより包装体が製造できるように設けた薄層であり、CPP(未延伸ポリプロピレン)、LDPE(低密度ポリエチレン)等のポリオレフィン類などにより設けられる。

この層の酸素透過度は、2000 から 3000ml/m²·24hrs·atm(厚み 25 μm 程度)であり、酸素検知部 18 が酸素の有無を検知したり、酸素吸収層 14 が包装体内の酸素を吸収する事を妨げないような配慮がされている。

【0015】

ちなみに、製造された包装体内に内容物を充填する場合は、窒素、二酸化炭素、およびこれらの混合ガスなどで置換して包装することが好ましい。

これにより、酸素吸収剤層が包装体 21 内の酸素を吸収するまでの間、内容物の酸化を防止する事が可能となる。

【0016】

agent section on another base film from oxygen barrier property substrate 11 which possesses transparency with oxygen detection agent, after that is good being something which in order to touch with oxygen barrier property substrate which possesses transparency, mounting & glueing the oxygen detection agent section forming side, provides this base film.

[0013]

On one hand, in order to cover oxygen-detecting part 18 with polyolefin or other resin which adds the iron powder as oxygen scavenger layer 14 which possesses oxygen scavenger, in order to cover oxygen-detecting part 18 from polypropylene or other resin which adds layer and cobalt or other oxidation catalyst which it tries to absorb oxygen with oxidation of iron powder which it provides, is added there, providing. It can apply layer etc which it tries to absorb oxygen with the oxidation of oxidation catalyst which is added there.

Furthermore, in those which melt adhesive and binder resin in solvent, it paints with coating liquid which disperses ascorbic acid or other reductant and iron powder etc, it is good even at layer which was formed.

[0014]

Like above using packaging material of constitution, when produces packaging or other packaging, it produces cup and tray container or other packaging or with this packaging material as lid, usually it can use heat seal, is many.

sealant layer 16 in order to be able to produce packaging with heat seal, with thin layer which is provided, is provided CPP (undrawn polypropylene), by the LDPE (low density polyethylene) or other polyolefin etc.

As for oxygen permeability of this layer, with 2,000 to 3 000 ml/m²·24 hr·atm (thickness 25 ;μm extent), oxygen-detecting part 18 detects presence or absence of oxygen, kind of consideration which does not obstruct fact that oxygen-absorbing layer 14 absorbs oxygen inside packaging is done.

[0015]

By way, case filler bag it does contents inside packaging which is produced, substituting with nitrogen, carbon dioxide, and these mixed gas etc it packs it is desirable.

Because of this, until oxygen scavenger layer absorbs oxygen inside packaging 21, between, it becomes possible to prevent oxidation of contents.

[0016]

以上に示した構成の本発明に係る包装材料は、保存中或いは流通中において大気中の酸素を酸素吸収層が吸収してしまい所期の目的が達成できなくなるよう、酸素バリア性を有する包装材料で全体を包装し、保存或いは流通に供するようとする。

しかし、包装体の製造と内容物の充填を同時に行う場合や、カップやトレー容器などの包装体を構成する蓋材を連続的に製造する場合は、通常充填包装機などに包装材料を巻き取り状態で供給するようになるが、この時の巻き取り状の包装材料においては、その酸素吸収層は幾重にも酸素バリア性基材と積層される事になり、その内部への酸素の進入が阻止されるため、特に長期間保存する場合を除き、さらに酸素バリア包材で包装しておく事は不要である。

以上のような状態で包装材料が保存、流通されていると、その酸素検知部まではまだ酸素が到達せず、酸素検知剤部においては脱酸素色を示している。

一方、本発明による包装材料を用いて製造された包装体中に酸素が進入すると、まず酸素吸収層が進入した酸素を吸収する。

そして、進入酸素量が酸素吸収層の酸素吸収能力を超えると、酸素バリア性基材と、シーラント層の間に位置する酸素検知部に酸素が達し、酸素検知部の酸素検知剤部は有酸素色を呈する。

さらに、包装材料や包装体の保存、流通時に、酸素吸収層が大気中の酸素を吸収し、酸素吸収能力を失ってしまった場合も酸素検知剤部においては有酸素色を呈するため、酸素吸収能力の有無の確認が可能となる。

【0017】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示す。

シリカの蒸着薄膜を有し、酸素透過度が $0.8 \text{ ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ で、厚さが $12 \mu\text{m}$ の PET シートからなる酸素バリア性基材 11 の蒸着薄膜の一部に下記組成のインキ 1 によりグラビア印刷方式で酸素検知剤部 12 を設けた。

In order as for packaging material which relates to this invention of the constitution which is shown above, for oxygen-absorbing layer to absorb oxygen in atmosphere in while retaining and or while circulating not to be able to achieve anticipated objective and not to become, it packs entirely with packaging material which possesses oxygen barrier property, try to offer to retention or circulation.

But, it is filled production of packaging and contents simultaneously when and, when lid which forms cup and tray container or other packaging is produced in continuous, it reaches point where usually packaging material is supplied to filling and packaging machine etc with wound state condition, but oxygen-absorbing layer comes to point of oxygen barrier property substrate being laminated even repeatedly regarding the packaging material of wound state of this time, Because penetration of oxygen to internal is obstructed, furthermore it is unnecessary excluding case where especially long term storage it does, to pack with oxygen barrier wrapping material.

When like above with state packaging material being retained and circulating, oxygen does not arrive still to oxygen-detecting part, has shown deoxygenation color regarding oxygen detection agent section.

On one hand, when oxygen penetrates in packaging which is produced making use of packaging material with this invention, oxygen where oxygen-absorbing layer penetrated first is absorbed.

When and, penetration amount of oxygen exceeds oxygen absorbing capacity of oxygen-absorbing layer, the oxygen reaches to oxygen-detecting part which is position between oxygen barrier property substrate and the sealant layer, oxygen detection agent section of oxygen-detecting part displays possession oxygen color.

Furthermore, when retaining and circulation packaging material and packaging, oxygen-absorbing layer absorbs oxygen in atmosphere, when oxygen absorbing capacity is lost, in order to display possession oxygen color regarding oxygen detection agent section, verification of presence or absence of oxygen absorbing capacity becomes possible.

【0017】

【Working Example(s)】

Below, Working Example of this invention is shown.

<Working Example 1>

It possesses vapor deposition thin film of silica, oxygen permeability is $0.8 \text{ ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$, in portion of vapor deposition thin film of oxygen barrier property substrate 11 where thickness consists of the PET sheet of $12 \mu\text{m}$ oxygen detection agent section 12 was provided with gravure printing

次に、この酸素検知剤部 12 を覆うように白色インキによりグラビア印刷方式で白色インキ層 17 を設け、酸素検知部 18 とした。

続いて、この酸素検知部 18 を覆うように下記組成のステアリン酸コバルト添加ポリプロピレンからなる厚さが 15 μm の酸素吸収層 14 を接着層 13 を介して前記酸素バリア性基材 11 上に設けた。

そして最後に、酸素吸収層 14 の上に厚さが 40 μm の低密度ポリエチレンからなるシーラント層 16 を接着層 15 を介して設け、実施例 1 に係る包装材料 1 を得た。

(図 1 参照)

【0018】

酸化還元色素としてメチレンブルーを 0.05 重量部、還元剤としてアスコルビン酸を 2.0 重量部、バインダー樹脂としてポリビニルアセタールを 20 重量部、溶媒として 1-ペンチルアルコールと水をそれぞれ 50 重量部と 10 重量部含むインキ。

酸化防止剤無添加ポリプロピレン 100 重量部にステアリン酸コバルトを 5 重量部添加。

【0019】

得られた包装材料 1 をそのシーラント層 16 が向かい合うように重ね合わせ、内のが 160mm \times 240mm となるように周辺をヒートシール部 22 でヒートシールした後、空気を 100ml 充填し、包装体 21 を作製した(図 2 参照)。

この際、酸素検知部 18 の酸素検知剤 12 は白色を呈していた。

この包装体 21 を温度 40 deg C、湿度 75% の環境下に 5 日間保存したところ、酸素検知剤部 12 は白色のままであり、内部には酸素が無い事を示していた。

また、ジルコニア式酸素濃度計を用いて、包装体 21 内の酸素濃度を測定したところ、0.001% 未満であった。

さらに、これに針穴を開けて、同じ条件下で 2 日間放置したところ、酸素検知剤部 12 は青色を呈した。

【0020】

system with ink 1 of below-mentioned composition.

In order next, to cover this oxygen detection agent section 12, it provided white ink layer 17 with gravure printing system with white ink, made oxygen-detecting part 18.

Consequently, in order to cover this oxygen-detecting part 18, thickness which consists of cobalt stearate addition polypropylene of below-mentioned composition through the adhesive layer 13, provided oxygen-absorbing layer 14 of 15 μm on aforementioned oxygen barrier property substrate 11.

And lastly, thickness consists of low density polyethylene of 40 μm on the oxygen-absorbing layer 14 and, sealant layer 16 was provided through adhesive layer 15, packaging material 1 which relates to Working Example 1 was acquired.

(Figure 1 reference)

【0018】

<ink 1 as composition> redox dye with methylene blue as 0.05 parts by weight, reductant with ascorbic acid as 2.0 parts by weight, binder resin 1 -pentyl alcohol and water respectively with polyvinyl acetal as 20 parts by weight, solvent 50 parts by weight and 10 parts by weight ink, which is included

<cobalt stearate in composition> antioxidant no addition polypropylene 100 parts by weight of addition polypropylene cobalt stearate 5 parts by weight additions.

【0019】

In order for sealant layer 16 to face, it superposed packaging material 1 which it acquires, in order for inside measurement to become 160 mm \times 240 mm, the periphery heat seal after doing, air 100 ml it was filled with heat sealed section 22, produced packaging 21 (Figure 2 reference).

In this case, oxygen detection agent 12 of oxygen-detecting part 18 had displayed the white.

This packaging 21 under environment of temperature 40 deg C, humidity 75% 5 day when it retains, oxygen detection agent section 12 with while it was a white, had shown the fact that it is not oxygen in internal.

In addition, when oxygen concentration inside packaging 21 was measured making use of zirconia type oxygen concentration meter, it was under 0.001%.

Furthermore, opening needle eye to this, under same condition 2 day when it leaves, oxygen detection agent section 12 displayed blue.

【0020】

<Working Example 2>

シリカの蒸着薄膜を有し、酸素透過度が $0.8 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ で、厚さが $12 \mu\text{m}$ の PET シートからなる酸素パリア性基材 31 の蒸着薄膜の一部に下記組成のインキ 2 によりグラビア印刷方式により酸素検知剤部 32 を設け、続いてこの酸素検知剤部 32 を覆うように酸素パリア性基材 31 の全面に白色インキによりグラビア印刷方式で白色インキ層 37 を設け、酸素検知部 38 とした。

次に、白色インキ層 37 上に下記組成の硫化第一鉄添加塗工液を塗工し、酸素吸収層 34 を設けた。

この時の塗工量は乾燥後で 40 g/m^2 であった。

そして最後に、酸素吸収層 34 の上に厚さが $40 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンからなるシーラント層 36 を接着層 35 を介して設け、実施例 2 に係る包装材料 39 を得た。

(図 3 参照)

【0021】

酸化還元色素としてメチレンブルーを 0.05 重量部、還元剤としてアスコルビン酸を 2.0 重量部、バインダー樹脂としてポリビニルアセタールを 20 重量部、溶媒として 1-ペンチルアルコールと水をそれぞれ 50.0 重量部と 10.0 重量部を含むインキ。

酸素吸収剤として硫酸第一鉄を 20 重量部、バインダー樹脂としてポリアミドを 25 重量部、溶媒としてトルエンとイソプロピルアルコールをそれぞれ 30 重量部と 20 重量部含む塗工液。

【0022】

得られた包装材料 39 をそのシーラント層 36 が向かい合うように重ね合わせ、内のりが $160 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$ となるように周辺をヒートシールした後、空気を 100 ml 充填し、包装体を作製した。

この際、酸素検知剤部は白色を呈していた。

この包装体を温度 40 deg C 、湿度 75% の環境下に 5 日間保存したところ、酸素検知剤部は白色のままであり、酸素が無い事を示していた。

また、ジルコニア式酸素濃度計を用いて包装体内の酸素濃度を測定したところ、0.001% 未満であった。

さらに、これに針穴を開けて、同じ条件下で 2 日

It possesses vapor deposition thin film of silica, oxygen permeability is $0.8 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$, way provides oxygen detection agent section 32 in portion of vapor deposition thin film of oxygen barrier property substrate 31 where thickness consists of PET sheet of $12 \mu\text{m}$ with ink 2 of below-mentioned composition with gravure printing system, continuously covers this oxygen detection agent section 32 in entire surface of oxygen barrier property substrate 31 with white ink with gravure printing system white ink layer 37 providing, It made oxygen-detecting part 38.

Next, ferrous sulfide addition paint of below-mentioned composition was painted on white ink layer 37, oxygen-absorbing layer 34 was provided.

coated amount of this time was 40 g/m^2 after drying.

And lastly, sealant layer 36 where thickness consists of low density polyethylene of $40 \mu\text{m}$ on oxygen-absorbing layer 34 was provided through adhesive layer 35, packaging material 39 which relates to Working Example 2 was acquired.

(Figure 3 reference)

[0021]

<ink 2 as composition> redox dye with methylene blue as 0.05 parts by weight, reductant with ascorbic acid as 2.0 parts by weight, binder resin 1-pentyl alcohol and water respectively with polyvinyl acetal as 20 parts by weight, solvent 50.0 parts by weight and ink, which includes 10.0 parts by weight

<ferrous sulfide as addition paint> oxygen scavenger with iron (I) sulfate as 20 parts by weight, binder resin the toluene and isopropyl alcohol respectively with polyamide as 25 parts by weight, solvent 30 parts by weight and 20 parts by weight paint, which is included

[0022]

In order for sealant layer 36 to face, it superposed packaging material 39 which it acquires, in order for inside measurement to become $160 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$, the heat seal after doing periphery, air 100 ml it was filled, produced packaging.

In this case, oxygen detection agent section had displayed the white.

This packaging under environment of temperature 40 deg C , humidity 75% 5 day when it retains, the oxygen detection agent section with while it was a white, had shown the fact that it is not oxygen.

In addition, when oxygen concentration inside packaging was measured making use of zirconia type oxygen concentration meter, it was under 0.001%.

Furthermore, opening needle eye to this, under same

間放置したところ、酸素検知剤部は青色を呈していた。

【0023】

アルミナの蒸着薄膜を有し、酸素透過度が $1.0 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ で、厚さが $15 \mu\text{m}$ のナイロンシートからなる酸素パリア性基材 41 の蒸着薄膜の一部に下記組成のインキ 3 によりグラビア印刷方式で酸素検知剤部 42 を設け、続いてこの酸素検知剤部 42 を覆うように酸素パリア性基材 42 の全面に白色インキによりグラビア印刷方式で白色インキ層 47 を設け、酸素検知部 48 とした。

次に、白色インキ層 47 上に下記組成の鉄粉添加ポリプロピレンからなる厚さが $15 \mu\text{m}$ の酸素吸収層 44 を接着層 43 を介して設けた。

そして最後に、酸素吸収層 44 の上に厚さが $40 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンからなるシーラント層 46 を接着層 45 を介して設け、実施例 3 に係る包装材料 49 を得た。

(図 4 参照)

【0024】

酸化還元色素としてメチレンブルーを 0.05 重量部、還元剤としてアスコルビン酸を 2.0 重量部、赤色色素を 0.01 重量部、バインダー樹脂としてポリビニルアセタールを 20 重量部、溶媒として 1-ペンチルアルコールと水をそれぞれ 50.0 重量部と 10.0 重量部含むインキ。

(酸素が存在しないとメチレンブルーは還元され、赤色となり、酸素が存在すると酸化され、紫色を呈する。)

酸化防止剤無添加ポリプロピレン(100 重量部)に、鉄粉(10 重量部)添加した。

【0025】

さらに、得られた包装材料 49 をそのシーラント層 46 が向かい合うように重ね合わせ、内のが $160\text{mm} \times 240\text{mm}$ となるように周辺をヒートシールし、包装体を作製した。

これに炊飯直後の米飯(150g)を充填し、窒素ガスによりガス置換包装した。

この時の包装体内の酸素濃度は約 1% であった。

condition 2 day when it leaves, oxygen detection agent section had displayed the blue.

[0023]

<Working Example 3>

It possesses vapor deposition thin film of alumina, oxygen permeability is $1.0 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$, way inportion of vapor deposition thin film of oxygen barrier property substrate 41 where thickness consists of the nylon sheet of $15 \mu\text{m}$ provides oxygen detection agent section 42 with gravure printing system with ink 3 of below-mentioned composition, continuously covers this oxygen detection agent section 42 in entire surface of oxygen barrier property substrate 42 with white ink with gravure printing system white ink layer 47 providing, It made oxygen-detecting part 48.

Next, thickness which consists of iron powder addition polypropylene of below-mentioned composition on white ink layer 47 through adhesive layer 43, provided oxygen-absorbing layer 44 of $15 \mu\text{m}$.

And lastly, sealant layer 46 where thickness consists of low density polyethylene of $40 \mu\text{m}$ on oxygen-absorbing layer 44 was provided through adhesive layer 45, packaging material 49 which relates to Working Example 3 was acquired.

(Figure 4 reference)

[0024]

<ink 3 as composition>redox dye with methylene blue as 0.05 parts by weight, reductant ascorbic acid with 2.0 parts by weight, red color dye as 0.01 part by weight, binder resin 1-pentyl alcohol and water respectively with polyvinyl acetal as 20 parts by weight, solvent 50.0 parts by weight and 10.0 parts by weight ink. which is included

(Unless oxygen exists, when methylene blue is reduced, becomes red color, oxygen exists, oxidation it is done, displays violet.)

<iron powder addition polypropylene in composition>antioxidant no addition polypropylene (100 parts by weight), iron powder (10 parts by weight) it added.

[0025]

Furthermore, packaging material 49 which is acquired was superposed in order for sealant layer 46 to face, in order for inside measurement to become $160 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$, periphery heat seal was done, packaging was produced.

rice (150 g) immediately after cooked rice it was filled in this, the gas substitution it packed with nitrogen gas.

oxygen concentration inside packaging of this time approximately was 1%.

この際、酸素検知剤部は赤色であった。

【0026】

アルミナの蒸着薄膜を有し、酸素透過度が $1.0 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ で、厚さが $15 \mu\text{m}$ のナイロンシートからなる酸素バリア性基材の蒸着薄膜に接着層を介して厚さが $40 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンからなるシーラント層を設け、比較例に係る包装材料を得た。

次に、この包装材料を用い実施例 3 と同様な方法で包装体を作製し、同様に米飯をガス置換包装した。

【0027】

以上のようにして得られた実施例と比較例に係る包装体のそれぞれ 10 個ずつを 25 deg C の環境下で 1 週間放置したところ、実施例 3 の包装体中の米飯には変化が認められなかったのに対し、比較例の包装体中の米飯は、10 個中 5 個にカビの発生が認められ、また、全てが茶色に変色していた。

この時、実施例 3 包装体の酸素検知剤部は赤色を保っていた。

さらに、実施例 3 の包装体に針穴を開けて、 25 deg C で 5 日間放置したところ、全てにカビの発生が認められ、また、米飯は茶色に変色していた。

この時、酸素検知剤部は紫色を呈していた。

【0028】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る包装材料および包装体は、酸素の吸収性を有し、酸素の吸収により内容物の劣化を防止し、優れた長期保存性を可能とする。

また、本発明は、酸素の有無の確認ができる酸素検知部を有している事から、別に酸素検知剤を投入する必要が無く、包装における省力化や省スペース化が可能となり、また、包装されている部分における酸素の有無が的確に表示できる事から、脱酸素状態の保証性にも優れてい る。

【図面の簡単な説明】

In this case, oxygen detection agent section was red color.

[0026]

<Comparative Example>

It possesses vapor deposition thin film of alumina, oxygen permeability is $1.0 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$, through adhesive layer to vapor deposition thin film of oxygen barrier property substrate where thickness consists of the nylon sheet of $15 \mu\text{m}$ sealant layer where thickness consists of low density polyethylene of $40 \mu\text{m}$ was provided, packaging material which relates to Comparative Example was acquired.

Next, packaging was produced with Working Example 3 and same method making use of this packaging material, rice gas substitution was packed in same way.

[0027]

At point where packaging which relates to Working Example and Comparative Example which it acquires like above 1 week leaves 10 each respectively under environment of 25 deg C , in rice in packaging of Working Example 3 as for rice in packaging of Comparative Example, be able to recognize the occurrence of mold in 5 in 10 vis-a-vis not being able to recognize change, in addition, all had changed color to brown color.

This time, oxygen detection agent section of Working Example 3 packaging maintained red color.

Furthermore, opening needle eye to packaging of Working Example 3, with 25 deg C 5 day when it leaves, it could recognize occurrence of the mold in all, in addition, rice had changed color to the brown color.

This time, oxygen detection agent section had displayed violet.

[0028]

[Effects of the Invention]

Like above, packaging material and packaging which relate to this invention have the absorbancy of oxygen, prevent deterioration of contents with the absorption of oxygen, make long term storage property which is superior possible.

In addition, as for this invention, from fact that it has possessed the oxygen-detecting part which can verify presence or absence of oxygen, it is not necessary to throw oxygen detection agent separately, from fact that it can indicate presence or absence of oxygen in portion where labor reduction and the space-saving in packing become possible, in addition, are packed imprecisely, It is superior even in guarantee characteristic of deoxygenated state.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図1】

本発明に係る包装材料の一実施形態の断面構成説明図である。

【図2】

本発明に係る包装体の一実施形態の平面構成説明図である。

【図3】

本発明に係る包装材料の他の実施形態の断面構成説明図である。

【図4】

本発明に係る包装材料のさらに他の実施形態の断面構成説明図である。

【符号の説明】

1

包装材料

11

透明性を有する酸素バリア性基材

12

酸素検知剤部

13

接着層

14

酸素吸収層

15

接着層

16

シーラント層

17

白色インキ層

18

酸素検知部

21

包装体

22

[Figure 1]

It is a cross section configuration explanatory diagram of one embodiment of packaging material which relates to this invention.

[Figure 2]

It is a plane constitution explanatory diagram of one embodiment of packaging which relates to this invention.

[Figure 3]

It is a cross section configuration explanatory diagram of other embodiment of packaging material which relates to the this invention.

[Figure 4]

It is furthermore a cross section configuration explanatory diagram of other embodiment of packaging material which relates to this invention.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

packaging material

11

oxygen barrier property substrate which possesses transparency

12

oxygen detection agent section

13

adhesive layer

14

oxygen-absorbing layer

15

adhesive layer

16

sealant layer

17

white ink layer

18

oxygen-detecting part

21

packaging

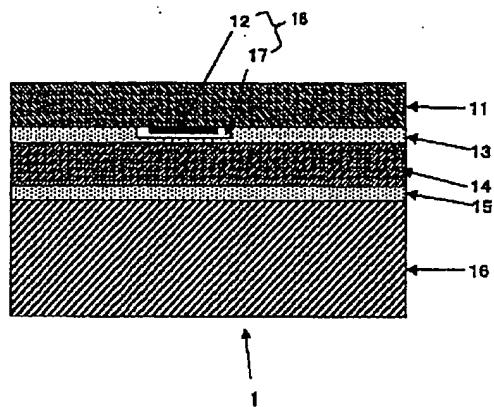
22

ヒートシール部	heat sealed section
23	23
内容物	contents
31	31
透明性を有する酸素バリア性基材	oxygen barrier property substrate which possesses transparency
32	32
酸素検知剤部	oxygen detection agent section
34	34
酸素吸収層	oxygen-absorbing layer
35	35
接着層	adhesive layer
36	36
シーラント層	sealant layer
37	37
白色インキ層	white ink layer
39	39
包装材料	packaging material
41	41
透明性を有する酸素バリア性基材	oxygen barrier property substrate which possesses transparency
42	42
酸素検知剤部	oxygen detection agent section
43	43
接着層	adhesive layer
44	44
酸素吸収層	oxygen-absorbing layer
45	45
接着層	adhesive layer
46	46
シーラント層	sealant layer
47	47
白色インキ層	white ink layer
49	49
包装材料	packaging material

Drawings

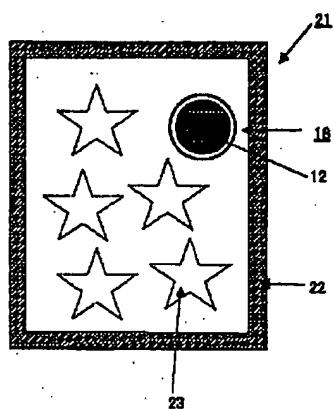
【図1】

[Figure 1]



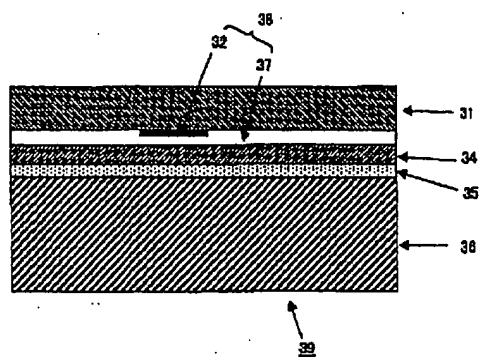
【図2】

[Figure 2]



【図3】

[Figure 3]



【図4】

[Figure 4]

JP2003034001A

2003-2-4

